

(11)Publication number:

2001-011141

(43) Date of publication of application: 16.01.2001

(51)Int.CI.

C08F291/00 C08F255/00 C08L 51/00

(21)Application number: 11-183937

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing:

29.06.1999

(72)Inventor: FUKUSHIMA NORIYUKI

UCHIDA HITOSHI SUGIURA MOTOYUKI

(54) GRAFT COPOLYMER AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a graft copolymer capable of giving a thermoplastic resin composition with its mechanical properties maintained while improving its flowability, and also capable of giving molded products with good surface appearance from the above resin composition.

SOLUTION: This graft copolymer is composed of (A) segment consisting of, as constituent, at least one polymer selected from (1) a thermoplastic elastomer, (2) a polymer and/or copolymer made from a nonpolar α -olefin monomer and (3) a copolymer made from a nonpolar α -olefin monomer and a polar vinyl monomer and (B) another kind of segment consisting of, as constituent, a polymer or copolymer made from a monomer mixture comprising an unsaturated carboxylic acid 8–24C alkyl ester monomer, wherein the structure of this graft copolymer is such that one of two kinds of the segments forms a disperse phase as microparticles each 0.001–10 μ m in size in the other segment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-11141

(P2001-11141A) (43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51) Int. C1.7

識別記号

FΙ

テ-マコ-ド(参考)

C 0 8 F 291/00

C08F 291/00

4J002

255/00 C 0 8 L 51/00

255/00

4J026

C 0 8 L 51/00

審査請求 未請求 請求項の数2

OL

(全11頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平11-183937

100901

平成11年6月29日(1999.6.29)

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72)発明者 福島 典幸

愛知県半田市旭町2丁目64番地7

(72)発明者 内田 均

愛知県知多郡武豊町六貫山2丁目34番地403

(72)発明者 杉浦 基之

愛知県安城市箕輪町正福田102番地

(74)代理人 100096840

弁理士 後呂 和男 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】グラフト共重合体及びこれを含有する熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂の流動性を改良しつつ、機械的 物性を維持し、かつ成形品表面の外観も優れたものとする。

【解決手段】 ①熱可塑性エラストマー、②非極性 α -オレフィン単量体より形成される重合体又は/及び共重合体、及び③非極性 α -オレフィン単量体と極性ビニル単量体より形成される共重合体のうちの 1 又は複数を構成部分とするセグメント (A) と、不飽和カルボン酸の炭素数 $8\sim2$ 4のアルキルエステル単量体を含有する単量体混合物から形成される重合体又は共重合体を構成部分とするセグメント (B) とからなり、前記二つのセグメントのうち一方が他方に $0.001\sim10\,\mu$ mの微細な粒子として分散相を形成している構造とする。

【特許請求の範囲】

①熱可塑性エラストマー、②非極性 α-【請求項1】 オレフィン単量体より形成される重合体又は/及び共重 合体、及び③非極性α-オレフィン単量体と極性ビニル 単量体より形成される共重合体のうちの1又は複数を構 成部分とするセグメント(A)と、不飽和カルボン酸の 炭素数8~24のアルキルエステルを含有する単量体混 合物から形成される重合体又は共重合体を構成部分とす るセグメント(B)とからなり、前記二つのセグメント のうち一方が他方に0.001~10μmの微細な粒子として 分散相を形成していることを特徴とするグラフト共重合

【請求項2】 請求項1に記載のグラフト共重合体を含 有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂、特 に熱可塑性エラストマーの流動性改良剤として有用なグ ラフト共重合体、およびそれを含んでなる成形時の流動 性等に優れる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【従来技術】熱可塑性樹脂、特に熱可塑性エラストマー は近年の環境問題、リサイクル問題、省エネルギー化等 から軟質塩ビ代替、ゴム代替として自動車部品、電気お よび電子機械部品、工業部品などの広い分野で有効に使 用され、その需要を大きく伸ばしている。しかし、熱可 塑性エラストマーはその流動性が低く、成形加工性が悪 い等の欠点がある。そこで一般に可塑化や流動性を向上 させる目的で可塑剤やプロセスオイルなどが使用されて いるが、可塑化や流動性は向上するものの、引張強度、 耐油性等の諸物性を低下させるといった問題がある。一 般に可塑化や流動性を向上させる目的で使用されている プロセスオイルは、可塑化や流動性は改善するものの、 低分子であるため、大量に使用すると樹脂からブリード アウトするため添加量が制限されたり、引張強度、耐油 性等の諸物性を低下させるといった問題を生じさせる。

【発明が解決しようとする課題】これらの問題を解決す るために、特開平6-136070号公報ではポリフェニレンエ ーテルやポリカーポネート等の熱可塑性樹脂に、非極性 α-オレフィン単量体の単独重合体又は二種以上の非極 性 α -オレフィン単量体の共重合体及び非極性 α -オレフ イン単量体とそれとは異なる極性ピニル単量体より形成 される共重合体と炭素数1~7までのポリ (メタ) アクリ ル酸エステル、ポリスチレン等のピニルモノマーとのグ ラフトポリマーを流動性改良剤として添加し、高分子量 化することでブリードアウトすることなく流動性を向上 できることが開示されているが、更なる改良が望まれて

【0003】この発明は上記の問題に着目してなされた ものであって、その目的は機械的物性を維持しながら、

熱可塑性樹脂、特に熱可塑性エラストマーの成型時に優 れた流動性を発揮させることのできるグラフト共重合体 及びこのグラフト共重合体により流動性の改良された熱 可塑性樹脂組成物を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成させるた めに、第1の発明のグラフト共重合体では、①熱可塑性 エラストマー、②非極性 α-オレフィン単量体より形成 される重合体又は/及び共重合体、及び③非極性 α-オレ 10 フィン単量体と極性ピニル単量体より形成される共重合 体のうちの1又は複数を構成部分とするセグメント

(A) と、不飽和カルボン酸の炭素数8~24のアルキ ルエステルを含有する単量体混合物から形成される重合 体又は共重合体を構成部分とするセグメント(B)とか らなり、前記二つのセグメントのうち一方が他方に0.00 1~10μmの微細な粒子として分散相を形成しているこ とを特徴とする。

【0005】第2の発明の熱可塑性樹脂においては、上 記第1の発明のグラフト共重合体を含有することを特徴 20 とする。

[0006]

30

40

【発明の実施の形態】以下に、この発明について詳細に 説明する。本発明のグラフト共重合体を構成するセグメ ント (A) は、①熱可塑性エラストマー、②非極性 α-オ レフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体又は 共重合体、及び③非極性 α-オレフィン単量体と極性ビ 二ル単量体より形成される共重合体のうちの1又は複数 から構成される。

【0007】前記グラフト共重合体を構成するセグメン ト(A)の①熱可塑性エラストマーとは、具体的にはス チレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、塩・ ビ系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエス テル系エラストマー、ニトリル系エラストマー、ポリア ミド系エラストマー、フッ素系エラストマー、ウレタン 塩ビ系エラストマー、塩素化ポリエチレン、トランス1, 4イソプレン、シリコーン系エラストマー等が挙げられ る。これらの樹脂のなかでも、特にスチレン系エラスト マー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラスト マーが流動性の改良効果に優れているため好ましい。

【0008】スチレン系エラストマーとは、少なくとも 1つのピニル芳香族単量体の重合体と、少なくとも1つ の共役ジエンの重合体とを含むプロック共重合体であ り、直鎖型であっても、ラジアル型であってもよい。ま た、共役ジエンを含む重合体が少量のビニル芳香族単量 体とのランダム共重合体であってもよいし、ビニル芳香 族単量体が漸増する、いわゆるテーパー型プロックであ っても構わない。プロック共重合体の構造については特・ に制限はなく、(A-B)_n型、(A-B)_n-A型ま たは(A、B)n-C型のいずれでも使用できる。式 50 中、Aはピニル芳香族単量体の重合体、Bは共役ジエン

樹脂、硫黄などの加硫剤の存在下に実施される。

の重合体、Cはカップリング剤残基、n は1以上の整数を示す。なお、上記ブロック共重合体において、共役ジエン部分が水素添加されたブロック共重合体を使用することも可能である。

【0009】スチレン系エラストマーを構成する前記ピニル芳香族単量体としては、具体的には例えばスチレン、 α ースチレン、0ーメチルスチレン、mーメチルスチレン、pーメチルスチレン、あるいはピニルナフタレンなどが用いられるが、特にスチレンが好ましい。また、共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプ 10レン、ピペリレンなどが用いられ、このなかでは1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

【0010】スチレン系エラストマーの重量平均分子量は10,000~800,000が好ましく、さらに好ましくは50,000~500,000である。またプロック共重合体中のビニル芳香族単量体の含量は5~60重量%が好ましく、さらに好ましくは10~50重量%である。

【0011】このようなスチレン系エラストマーとして 具体的には、スチレン-スチレンプタジエンラバー、ス チレン-スチレンイソプレンラバー等のジブロック共重 合体及びその水素添加物、スチレン-ブタジエン-スチレ ン、スチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-プタジ エン・イソプレン-スチレン等のトリブロック共重合体 及びその水素添加物等が挙げられる。

【0012】オレフィン系エラストマーとは、オレフィン系共重合体ゴム成分と結晶性オレフィン系重合体を構成成分として含むエラストマーであり、またこれらが結合架橋しているものが好ましい。

【0013】オレフィン系エラストマーを構成する前記 30 オレフィン系共重合体ゴムとは、少なくとも1種のポリエン (通常はジエン) と2種以上の非極性αーオレフィン単量体との共重合体からなる本質的に非晶性のゴム状共重合体であり、EPDMやEPRが好適である。

【0014】また、オレフィン系エラストマーを構成する前記結晶性オレフィン系重合体とは、エチレン、プロピレン、プテン-1、ペンテン-1等の非極性α-オレフィン単量体を常法で重合して得られる結晶性の重合体である。代表的には、ポリエチレンおよびその共重合体、ポリプロピレンおよびその共重合体、ポリプテン等 40が挙げられるが、ポリプロピレンおよびその共重合体が好適である。

【0015】オレフィン系共重合体ゴムと結晶性オレフィン系共重合体の割合は、通常オレフィン系共重合体ゴムが40~80重量%、結晶性オレフィン系重合体が60~20重量%が好ましい。両成分は融点以上で混練処理され、オレフィン系エラストマーとなる。

【0016】エスストマーとして有用な性質を付与する ために、オレフィン系共重合体ゴムを加硫するのが好ま しく、この場合、前記混練処理は過酸化物、フェノール 50 【0017】具体的には、プロピレン/エチレンプロピレンジエン共重合体プレンド又は架橋物、プロピレン/エチレンプロピレンラバー共重合体プレンド又は架橋物、エチレン/エチレン-酢酸ピニル共重合体、エチレン/エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン/エチ

/エテレン-アクリル酸エテル共重合体、エテレン/エラレン-メタクリル酸グリシジル共重合体等が挙げられる。

【0018】なお、オレフィン系エラストマーは、そのゴム特性等を損なわない限り他の成分を含んでいても構わない。具体的には、例えばオイル、充填剤、カーボンブラック、安定剤等である。

【0019】ウレタン系エラストマーとは、長鎖ポリオ ール、短鎖ポリオール、短鎖グリコール、ジイソシアネ - トなどを原料として重付加反応により、分子内にウレ タン結合を介して得られる重合体である。このウレタン 系エラストマーの原料である長鎖ポリオールには、ポリ (1, 4-プチレンアジペート)、ポリ(1, 6-ヘキ サンアジペート)、ポリカプロラクトン、ポリエチレン 20 グリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテ トラメチレングリコールなどがある。また短鎖グリコー ルには、エチレングリコール、1,4-プタンジオー ル、1,6-ヘキサンジオールなどがあり、さらにジイ ソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、 4, 4-ジフェニルメタンジソシナネート、ヘキサメチ レンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートな どがある。そして、長鎖ポリオールとジイソシアネート でソフトセグメントを形成し、短鎖グリコールとジイソ シアネートでハードセグメントを形成するものである。 【0020】ウレタン系エラストマーの好ましい分子量 は、好ましくは5,000~500,000、さらに好 ましくは10,000~300,000である。

【0021】前記グラフト共重合体を形成するセグメント(A)の②非極性 α -オレフィン単量体より形成される重合体又は共重合体とは、高圧ラジカル重合、中低圧イオン重合等で得られる非極性 α -オレフィン単量体の単独重合体または2種類以上の非極性 α -オレフィン単量体の共重合体をいう。ここで、非極性 α -オレフィン単量体の共重合体をいう。ここで、非極性 α -オレフィン単量体としてはエチレン又はプロピレンが好ましく、他の非極性 α -オレフィン単量体としてはプテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1類が挙げられる。

【0022】上記非極性 α ーオレフィン (共) 重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプテン、エチレンープロピレン共重合体等を挙げることができる。またこれらの非極性 α ーオレフィン (共) 重合体は、混合して使用することもできる。

【0023】前記グラフト共重合体を形成するセグメン

ト (A) の③非極性 α - オレフィン単量体と極性ビニル 系単量体より形成される共重合体における極性ビニル単 量体とは、非極性 α-オレフィン単量体と共重合可能な ビニル基をもった単量体である。その例としては、アク リル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イ タコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の α , $\beta-$ 不飽 和カルボン酸及びその金属塩、アクリル酸メチル、アク リル酸エチル、アクリル酸 n-プチル、アクリル酸イソ ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 2 - エチル 10 ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、 メタクリル酸nープチル、メタクリル酸イソプチル等の α , β - 不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロ ピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニ ル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリアル オル酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸グリ シジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリ シジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体等が 挙げられる。

【0024】非極性αーオレフィン単量体と極性ピニル 20 単量体とからなる共重合体の具体例としては、エチレン -アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共 重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレ ンーアクリル酸イソプロピル共重合体、エチレンーアク リル酸n-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソ プチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキ シル共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチ レンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタク リル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸イソプ ロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸 n - ブチル共 30 重合体、エチレンーメタクリル酸イソプチル共重合体、 エチレン-メタクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、 エチレン-酢酸ピニル共重合体、エチレン-プロピオン 酸ピニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水 マレイン酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メ タクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル ーメタクリル酸グリシジル共重合体、エチレンーメタク リル酸グリシジル共重合体等が挙げられる。これらの樹 脂はそれぞれの特性に合わせ、適宜選択して使用でき る。

【0025】これらの①熱可塑性エラストマー、②非極 性α-オレフィン(共) 重合体、③非極性α-オレフィ ンと極性ビニル系単量体より形成される共重合体は、そ れぞれ単独で混合して使用することもできる。また、② 熱可塑性エラストマー、②非極性α-オレフィン(共) 重合体、③非極性 α - オレフィンと極性ビニル系単量体 より形成される共重合体を混合して使用することもでき

【0026】次に、グラフト共重合体を構成するセグメ

ルキルエステルを含有する単量体混合物から形成される (共) 重合体である。不飽和力ルポン酸の炭素数8~2 4のアルキルエステル単量体の具体例としては、アクリ ル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタ コン酸、無水イタコン酸の炭素数8から24のアルキル エステル単量体を示す。更に詳しくは、オクチルー、エ **チルヘキシルー、イソオクチルー、デシルー、イソデシ** ルー、ウンデシルー、ドデシルー、イソドデシルー、ブ チルオクチルー、トリデシルー、テトラデシルー、ペン タデシルー、ヘキサデシルー、ヘプタデシルー、オクタ. デシルー、イソステアリルー、ヘキシルラウリルー、ベ ヘニルー等のアルキルエステル単量体が挙げられる。

【0027】具体的に、アクリル酸オクチル、アクリル 酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アク リル酸デシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ウン デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸イソドデシ ル、アクリル酸プチルオクチル、アクリル酸トリデシ ル、アクリル酸テトラデシル、アクリル酸ペンタデシ ル、アクリル酸ヘキサデシル、アクリル酸ヘプタデシ ル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸イソステアリ ル、アクリル酸ヘキシルラウリル、アクリル酸ベヘニル 等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸オクチル、メ タクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソオク チル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸イソデシル、 メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタ クリル酸イソドデシル、メタクリル酸プチルオクチル、 メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸テトラデシル、 メタクリル酸ペンタデシル、メタクリル酸ヘキサデシ ル、メタクリル酸ヘプタデシル、メタクリル酸オクタデ シル、メタクリル酸イソステアリル、メタクリル酸ヘキ シルラウリル、メタクリル酸ペヘニル等のメタクリル酸 エステル類、フマル酸オクチル、フマル酸2-エチルへ キシル等のフマル酸エステル類、イタコン酸オクチル、 イタコン酸2-エチルヘキシル等のイタコン酸エステル 類が挙げられる。

【0028】これらの単量体は単独又は混合して使用す ることが出来る。これらの中で、特に炭素数8~24の メタクリル酸アルキルエステルが流動性において優れて いるため好ましい。

40 【0029】その他に、スチレン、核置換スチレン例え ばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレ ン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、α-置換 スチレン例えばα-メチルスチレン、α-エチルスチレ ン等のピニル芳香族単量体、アクリル酸もしくはメタク リル酸、アクリル酸もしくはメタクリル酸の炭素数1~ 7のアルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸の メチルー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブ チルー、グリシジルー、2-ヒドロキシエチルー、2-ヒドロキシプロピルー等の(メタ)アクリル酸エステル ント (B) は、不飽和カルポン酸の炭素数8~24のア 50 単量体、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル等の

シアン化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類、マレイン酸のモノー、ジーエステル等のビニル単量体の1種又は2種以上を0~95重量%使用しても良い。

【0030】この本発明のグラフト共重合体は、セグメント(A)、又はセグメント(B)マトリックス中に、それとは異なる成分であるセグメント(A)、又はセグメント(B)が微細な粒子状、通常球状にほぼ均一に分 10散しているものをいう。

【0031】この微細な分散粒子径は通常 $0.001\sim10\mu$ m、好ましくは $0.01\sim5\mu$ mである。分散粒子径が 0.001μ m未満の場合あるいは 10μ mを超える場合、熱可塑性樹脂、特に熱可塑性エラストマーにプレンドしたときのグラフト共重合体の分散性が不十分となり、外観が悪化したり、引張強度や伸びなどの機械的物性が低下したりするため好ましくない。

【0032】この発明のグラフト共重合体を構成するセグメント(B)のピニル系(共)重合体の数平均重合度 20は5~10000、好ましくは、10~5000である。この数平均重合度が5未満であると、この発明の熱可塑性樹脂組成物の流動性を向上させることはできても、耐熱性が低下したり外観が悪化するため好ましくない。また、数平均重合度が10000を超えると、溶融粘度が高く、成形性が低下したり、表面光沢が低下するため好ましくない。

【0033】この発明のグラフト共重合体は、セグメント(A)が好ましくは $5\sim95$ 重量%、更に好ましくは $20\sim90$ 重量%からなるものである。したがってセグ 30メント(B)のビニル系(共)重合体部分は、好ましくは $95\sim5$ 重量%、更に好ましくは $80\sim10$ 重量%である。

【0034】セグメント(A)が5重量%未満及び95 重量%を超えると、流動性改良効果が不十分であった り、機械的物性が低下したりして好ましくない。

【0035】この発明のグラフト共重合体を製造する際のグラフト化法は、一般によく知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法でもよいが、最*

*も好ましいのは、下記に示す方法によるものである。な ぜならグラフト効率が高く熱による二次的凝集が起こら ないため、性能の発現がより効果的であり、また製造方 法が簡便であるためである。

【0036】以下、この発明のグラフト共重合体の製造方法を具体的に詳述する。すなわち、セグメント(A)100重量部を水に懸濁せしめる。次に、少なくとも1種のビニル単量体5~400重量部に、下記一般式化1または2で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種または2種以上の混合物を、前記ビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40~90℃であるラジカル重合開始剤をビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01~5重量部とを溶解せしめた溶液を加える。

【0037】そして、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤をセグメント(A)に含浸せしめる。この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物とをセグメント(A)中で共重合せしめて、グラフト化前駆体を得る。

【0038】このグラフト化前駆体も多相構造熱可塑性 樹脂であり、流動性改良剤となる。したがって、このグ ラフト化前駆体を直接熱可塑性樹脂、特に熱可塑性エラ ストマーと共に溶融混合してもよい。

【0039】また、グラフト化前駆体を100~300 ℃の温度で溶融状態にて混練することにより、この発明 のグラフト共重合体を得ることもできる。このときグラ フト化前駆体に熱可塑性樹脂、特に熱可塑性エラストマ 一又はオレフィン系(共)重合体またはビニル系(共) 重合体を混合し、溶融下に混練してもグラフト共重合体 を得ることができる。最も好ましいのはグラフト化前駆 体を混練して得られたグラフト共重合体である。

【0040】前記一般式化1で表されるラジカル重合性 有機過酸化物とは、次の化合物である。

【0041】 【化1】

$$R^{3}$$
|
 $CH_{2}=C-C-O-(CH_{2}-CH-O)_{m}-C-O-O-C-R^{5}$
| | | | | | | |
 $R^{1}O$ R^{2} O R^{4}

式中、R¹ は水素原子または炭素数1もしくは2のアルキル基、R² は水素原子またはメチル基、R³ およびR⁴ はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R⁵ は炭素数1~12のアルキル 基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数3~12のシクロアルキル基を示 50

す。mは1または2である。

【0042】また、前記一般式化2で表されるラジカル 重合性有機過酸化物とは、次の化合物である。

[0043]

【化2】

式中、 R^6 は水素原子または炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 および R^9 はそれぞれ炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、 R^{1} 0は炭素数 $1\sim 12$ のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニ 10ル基または炭素数 $3\sim 12$ のシクロアルキル基を示す。 nは 0、 1 または 2 である。

【0044】一般式化1で表されるラジカル重合性有機 過酸化物として、具体的には、 t - プチルペルオキシア クリロイロキシエチルカーポネート、 t ーアミルペルオ キシアクリロイロキシエチルカーポネート、tーヘキシ ルペルオキシアクリロイロキシエチルカーポネート、 1, 1, 3, 3 - テトラメチルプチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーポネート、クミルペルオキシアクリ ロイロキシエチルカーボネート、p-イソプロピルクミ 20 ルペルオキシアクリロイロキシエチルカーポネート、t ープチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーポネ ート、t-アミルペルオキシメタクリロイロキシエチル カーポネート、 t ーヘキシルペルオキシメタクリロイロ キシエチルカーポネート、1,1,3,3-テトラメチル プチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーポネー ト、クミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボ ネート、pーイソプロピルクミルペルオキシメタクリロ イロキシエチルカーポネート、tープチルペルオキシメ タクリロイロキシエチルカーポネーポネート、 t - アミ ルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーポネ ート、t-ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエトキ シエチルカーポネート、1,1,3,3-テトラメチルプ チルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボ ネート、クミルペルオキシアクリロイロキシエトキシエ チルカーポネート、p-イソプロピルクミルペルオキシ アクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、tープ チルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカー ポネート、t ーアミルペルオキシメタクリロイロキシエ トキシエチルカーポネート、t-ヘキシルペルオキシメ 40 タクリロイロキシエトキシエチルカーポネート、1,1, 3,3-テトラメチルプチルペルオキシメタクリロイロ キシエトキシエチルカーポネート、クミルペルオキシメ タクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、p-イ ソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシエトキ シエチルカーボネート、 t ープチルペルオキシアクリロ イロキシイソプロピルカーポネート、t-アミルペルオ キシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、 t ー ヘキシルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカー ポネート、1,1,3,3ーテトラメチルプチルペルオキ

シアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、pーイソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、tーブチルベルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、tーへキシルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、1,1,3,3ーテトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、1,1,3,3ーテトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、pーイソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、pーイソプロピルカーボネート、pーイソプロピルカーボネート等を例示することができる。

【0045】さらに、一般式化2で表される化合物とし ては、t-プチルペルオキシアリルカーポネート、t-アミルペルオキシアリルカーポネート、 t ーヘキシルペ ルオキシアリルカーボネート、1,1,3,3ーテトラメ チルプチルベルオキシアリルカーボネート、pーメンタ ンペルオキシアリルカーポネート、クミルペルオキシア リルカーポネート、tープチルペルオキシメタリルカー ポネート、t-アミルペルオキシメタリルカーポネー ト、t-ヘキシルペルオキシメタリルカーポネート、 1,1,3,3-テトラメチルプチルペルオキシメタリル カーポネート、pーメンタンペルオキシメタリルカーボ ネート、クミルペルオキシメタリルカーボネート、tー プチルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、t-アミルペルオキシアリロキシエチルカーポネート、t-ヘキシルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、 t ープチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 t-アミルペルキシメタリロキシエチルカーポネート、 t-ヘキシルペルオキシメタリロキシエチルカーポネー ト、t-プチルペルオキシアリロキシイソプロピルカー ポネート、t-アミルペルオキシアリロキシイソプロピ ルカーボネート、 t ーヘキシルペルオキシアリロキシイ ソプロピルカーボネート、 t ープチルペルオキシメタリ ロキシイソプロピルカーボネート、t-アミルペルオキ シメタリロキシイソプロピルカーポネート、tーヘキシ ルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート等 を例示することができる。

【0046】中でも好ましくは、tープチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、tープチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、tープチルペルオチシアリルカーボネート、tープチルペルオ50 キシメタリルカーボネートである。

【0047】本発明で使用する熱可塑性樹脂としては、 ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセアー ル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエ テル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリア リレート系樹脂などのエンジニアリングプラスチック ス、またポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン 系樹脂、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、 ABSなどのスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビ ニル系樹脂などの汎用プラスチックス、スチレン系熱可 塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマ 一、ウレタン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラ ストマーを挙げることができる。

【0048】これらの樹脂のなかでも特にポリカーポネ - ト系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリ レート系樹脂、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ア クリル系樹脂および塩化ピニル系樹脂、スチレン系熱可 塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマ 一、ウレタン系熱可塑性エラストマーにおいて流動性の 改良効果が高い。

【0049】この発明において、グラフト共重合体は、 熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して好ましくは 0.1~60重量部、更に好ましくは0.5~50重量 部、最も好ましくは1~40重量部である。グラフト共 重合体が0.1重量部未満の場合、流動性の改良が不十 分であり、50重量部を越えると、外観が悪化したり機 械的物性が低下してしまい好ましくない。

【0050】この発明においては無機充填剤を配合する ことができ、その配合割合は前記熱可塑性樹脂、特に熱 可塑性エラストマーとグラフト共重合を含む樹脂成分1 00重量部に対して150重量部以下である。無機充填 30 剤の配合量が150重量部を越えると成型品の流動性が 低下するので好ましくない。

【0051】この無機充填剤としては、粉粒状、平板 状、鱗片状、針状、球状または中空状および繊維状等が 挙げられる。具体的には、硫酸カルシウム、珪酸カルシ ウム、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラ ス粉、酸化鉄、金属粉、グラファイト、炭化珪素、窒化 珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボ ンプラックなどの粉粒状充填材; 雲母、ガラス板、セリ サイト、パイロフィライト、アルミフレークなどの金属 箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗板状充填材;シラスパ ルーン、金属パルーン、ガラスパルーン、軽石などの中 空状充填材;ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊 維、ウィスカー、金属繊維、シリコーンカーバイト繊 維、アスペスト、ウオストナイトなどの鉱物繊維等の例 を挙げることができる。

【0052】また上記無機充填剤の表面は、ステアリン 酸、オレイン酸、パルチミン酸またはそれらの金属塩、 パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはそれ らの変性物、有機シラン、有機ポラン、有機チタネート 50 スチレン系熱可塑性エラストマーである水添スチレン-

等を使用して表面処理して施すことが好ましい。 【0053】この発明の熱可塑性樹脂組成物は、温度1 20~350℃、好ましくは150~330℃で溶融・ 混合することによって製造される。上記温度が120℃ 未満の場合、溶融が不完全であったり、また溶融粘度が 高く、混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離 が現れるため好ましくない。また350℃を超えると、 混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり好ましく ない。

10 【0054】溶融・混合する方法としては、パンパリー ミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロ ール等の通常用いられる混練機による方法が採用でき る。この発明の樹脂組成物は流動性に優れるため、射出 成形法、押出成形法、真空成形法、プロー成形法のいず れかの成型方法によっても成型することができる。なか でも、射出成形法は流動性、成型品外観の観点から、押 出成形法は成形シートの成形性、シート外観の観点か ら、また真空成形法は深絞り成形性の観点からより好ま しい。

【0055】一般に、熱可塑性樹脂の中で、特に熱可塑 20 性エラストマーは流れ特性、耐熱性及び機械的特性が悪 い。一方、前述のビニル系重合体は熱可塑性エラストマ 一に比べてこれらの特性に優れているが、相溶性が悪い ためそのまま添加しても添加効果は少ない。そこで、こ の発明では、熱可塑性エラストマーに対して相溶性の良 い熱可塑性エラストマー又はポリオレフィン系(共)重 合体部分と前記特性を発揮できるピニル系重合体部分と からなる多相構造を形成するグラフト共重合体を得て、 このグラフト共重合体を熱可塑性樹脂、特に熱可塑性エ ラストマーに添加した。そのため、グラフト共重合体 は、熱可塑性エラストマーに対して相溶性が良く、熱可 塑性エラストマー中に均一に分散され、かつそれが安定 状態で存在する。その結果、熱可塑性樹脂組成物の流れ 特性が改善され、かつ成型品表面の外観が優れるととも に、引張強度等の機械的物性を低下させない。

【0056】なお、この発明では、この発明の要旨を逸 脱しない範囲において、更に水酸化マグネシウム、水酸 化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等 の有機難燃剤、木粉等の有機充填剤、酸化防止剤、紫外 線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架 橋剤、着色剤等の添加剤および他の熱可塑性樹脂および 熱可塑性エラストマーなどを添加しても差し支えない。 [0057]

【実施例】以下に、参考例、実施例及び比較例をあげて この本発明をさらに詳しく説明する。

(参考例1、グラフト共重合体 (II_A) の製造) 容積 51のステンレス製オートクレープに、純水2500g を入れ、さらに懸濁剤としてポリピニルアルコール2. 5gを溶解させた。この中にオレフィン系重合体として

プタジエン-スチレントリプロックポリマー「セプトン 2063」(商品名、(株) クラレ製) 700gを入 れ、撹拌・分散した。別に、ラジカル重合開始剤として のベンゾイルベルオキシド「ナイパーB」(商品名、日 本油脂(株)製)1.5g、ラジカル重合性有機過酸化 物として t - プチルペルオキシメタクリロイロキシエチ ルカーポネート6g、分子量調整剤としてnードデシル メルカプタン「1-ドデカンチオール」(商品名、日本 油脂(株) 製) 1.5 gをピニル単量体としてのステア リルメタクリレート300gに溶解させ、この溶液を前 10 記オートクレーブ中に投入・撹拌した。

【0058】次いでオートクレープを60~65℃に昇 温し、2時間撹拌することによりラジカル重合開始剤及 びラジカル重合性有機過酸化物を含むビニル単量体を、 水添スチレン-プタジエン-スチレントリプロックポリマ 一中に含浸させた。次に、温度を80~85℃に上げ、 その温度で7時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾 燥してグラフト化前駆体(IIa)を得た。このグラフ ト化前駆体(IIa)中のステアリルメタクリレート重 合体を高温GPC (150-Cvplus WatersTM) により数平 均重合度を測定したところ、120であった。

【0059】次いで、このグラフト化前駆体 (IIa) をラポプラストミル一軸押出機((株)東洋精機製作所 製)で180℃にて押し出し、グラフト化反応させるこ とによりグラフト共重合体 (IIA) を得た。

【0060】このグラフト共重合体(IIA)を走査型 電子顕微鏡「JEOL JSM T300」(日本電子 (株) 製) により観察したところ、粒子径0. 2~0. 4 μmの真球状樹脂が均一に分散した多相構造体であっ た。

【0061】なおこのとき、ステアリルメタクリレート 重合体のグラフト効率は55.1重量%であった。

【0062】(参考例2、グラフト共重合体(IIB) の製造)参考例1において、「セプトン2063」をオ レフィン系熱可塑性エラストマーである「TPE3885」

(商品名、住友化学工業(株)製)に、ステアリルメタ クリレートを2-エチルヘキシルメタクリレート単量体 に、またペンゾイルペルオキシド1.5gをジ-3,5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド「パーロイル 355」 (商品名、日本油脂 (株) 製) 3gに変更する 40 以外は、参考例1を繰り返してグラフト化前駆体(II b) およびグラフト共重合体 (IIB) を得た。このと きグラフト共重合体(IIB)中の2-エチルヘキシル メタクリレート重合体の数平均重合度は180、グラフ ト効率は62.5%であった。またこのグラフト共重合 体(IIB)中に分散している樹脂の平均粒子径は0. 2~0.4μmであった。

【0063】(参考例3、グラフト共重合体(IIc) の製造)参考例1において、「セプトン2063」をウ

165」(商品名、(株) クラレ製)に、ステアリルメ タクリレートをラウリルメタクリレートに、またペンソ イルペルオキシド1.5gを「パーロイル355」3g に変更した以外は参考例1を繰り返してグラフト共重合 体(IIc)を得た。このときグラフト共重合体(II c) 中のラウリルメタクリレート共重合体の数平均重合 度は160、グラフト効率は53.9%であった。またグ ラフト共重合体(IIc)中に分散している樹脂の平均 粒子径は 0.3~0.5 μmであった。

【0064】 (参考例4、グラフト共重合体 (IID) の製造)参考例1において、ステアリルメタクリレート をメチルメタクリレートに変更した以外は参考例1を繰 り返してグラフト共重合体 (II_D) を得た。このとき グラフト共重合体(IID)中のメチルメタクリレート 共重合体の数平均重合度は180、グラフト効率は5 9. 7%であった。またグラフト共重合体 (II_D) 中 に分散している樹脂の平均粒子径は $0.2\sim0.4\mu m$ であった。

【0065】(参考例5、グラフト共重合体(IIE) 20 の製造) 参考例1において、「セプトン2063」をエ チレン-アクリル酸エチル共重合体「レクスロンA4200」 (商品名、日本ポリオレフィン(株)製)を使用した以 外は、参考例1を繰り返してグラフト共重合体 (I Ⅰ E) を得た。このときグラフト共重合体 (I I E) 中 のステアリルメタクリレート重合体の数平均重合度は1 20、グラフト効率は55.2%であった。またこのグ ラフト共重合体'(IIE)中に分散している樹脂の平均 粒子径は 0.2~0.4μmであった。

【0066】(参考例6、グラフト共重合体(IIF) 30 の製造) 参考例 5 において、ステアリルメタクリレート 300gをステアリルメタクリレート60g、ラウリル メタクリレート240gに、またペンゾイルペルオキシ ド1.5gを「パーロイル355」3gに変更する以外 は、参考例5を繰り返してグラフト共重合体(IIF) を得た。このときグラフト共重合体 (I I F) 中のステ アリルメタクリレートとラウリルメタクリレート共重合 体の数平均重合度は140、グラフト効率は57.1% であった。またこのグラフト共重合体(IIF)中に分 散している樹脂の平均粒子径は0.2~0.4μmであ った。

【0067】(参考例7、グラフト共重合体(IIG) の製造)参考例1において、「セプトン2063」をポ リプロピレン「住友ノープレンS131」(商品名、住 友化学工業(株)製)に、ステアリルメタクリレートを 2-エチルヘキシルメタクリレートに変更した以外は、 参考例1を繰り返してグラフト共重合体 (IIG) を得 た。このときグラフト共重合体(IIG)中の2-エチ ルヘキシルメタクリレート重合体の数平均重合度は18 0、グラフト効率は52.8%であった。またこのグラ レタン系熱可塑性エラストマーである「クラミロンU8 50 フト共重合体(IIc)中に分散している樹脂の平均粒

子径は $0.3\sim0.5\mu m$ であった。

【0068】(参考例8、グラフト共重合体(II_H)の製造)参考例1において、「セプトン2063」をポリエチレン「スミカセン G401」(商品名、住友化学工業(株)製)に変更した以外は、参考例1を繰り返してグラフト共重合体(II_H)を得た。このときグラフト共重合体(II_H)中のステアリルメタクリレート重合体の数平均重合度は170、グラフト効率は62.1%であった。またこのグラフト共重合体(II_H)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.5μm 10であった。

【0069】(参考例9、グラフト共重合体(II₁) (1)の製造) 参考例2で得たグラフト化前駆体(II_a)を60gと、「セプトン2063」28g、およびポリラウリルメタクリレート(ALDRICHカタログ記載、Mw=47000)12gとをドライブレンドした後、ラポプラストミルー軸押出機で180℃にて押し出し、グラフト共重合体(II₁)を得た。このときグラフト共重合体 kgf中のステアリルメタクリレート重合体のグラフト効率は26.8%であった。またこのグラフト共重合体(II₂0た。1)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.6~0.

【0070】(参考例10、プレンド体(II_J)の製造「セプトン2063」500gとポリラウリルメタクリレート500gとをラボプラストミルー軸押出機((株)東洋精機製作所製)で180℃にて押し出し、プレンド体(II_J)を得た。このときプレンド体(II_J)中のポリラウリルメタクリレート重合体のグラフ*

*ト効率は0.1%以下であった。またこのブレンド体 (II」) 中に分散している樹脂の平均粒子径は15μ mであった。

16

【0071】実施例1~6及び比較例1~2 参考例で得たグラフト共重合体 I I A、 I I D、 I I E、 I I F、 I I G、 I I H、 I I I、 I I J を 3 0 重量%、「セプトン2063」を 7 0 重量% ドライブレンドした後、シリンダー温度 1 8 0 ℃に設定されたスクリュー径 3 0 mmの同軸方向二軸押出機に供給し、押出後造粒した。造粒した樹脂は 6 0 ℃で 2 4 時間乾燥させ、以下の試験を行った。結果を表 1 に示す。

- (1) 引張試験:2号ダンベル使用
- (2) MFR:190℃2.16kgf、又は190℃5kgf
- (3) スパイラルフロー:成形温度170 C のそれぞれにおいて、射出成形機(田端機械工業(株)製、TS-35-FV25 型)に半円状の04.8 mmパイラル溝を有する金型を装着し、射出速度05 %、射出圧力00 kgf/cm²、金型温度05 %の条件で、射出成形を行い、成形されたスパイラル長さを測定し、流動性の指標とした。

(4) 成形品の外観

成形品の外観については目視により層状剥離の有無を判定し、次のようにランク付けした。

層状剥離の状態

〇:層状剥離全くなし

△:僅かに層状剥離あり

×:層状剥離あり

[0072]

【表 1 】

- ;		添加樹脂	引張強さ kgf/cm 2	伸び %	MFR 190℃ 2. 16kgf	スパイラルフロー 170℃800kgf	外観
実施例	1	ماا	88	1280	16	55	0
	2	lle	90	1320	16	67	Ō
i l	3	lle	85	1300	15	63	Ŏ
1	4	lla	130	1450	8.5	45	Ŏ
	5	lle '	120	1340	18	53	Ŏ
	6	1h	75	760	12	35	ŏ
比較例	1	セプトン2063単体	110	1200	0.6	14	Ó
	2	llo	240	520	0.5	7	Ŏ
	3		50	240	8.7	38	×

【0073】実施例7~12及び比較例3 参考例で得たグラフト共重合体 I I _B、 I I _E、 I I_F、 I I _G、 I I _H、 I I _I、 I I _Jを30重量%、 「TPE3885」を70重量%ドライブレンドする以外は、上

40 記実施例と同様の試験を行った。結果を表2に示す。

[0074]

【表2】

		添加樹脂	引張強さ kgf/cm 2	伸び %	MFR 190°C 5kgf	スパイラルフロー 170℃800kgf	外観
実施例	7	ali	76	425	7.2	36	0
	8	lle	63	366	16	48	0
	9	lle	59	362	14	42	0
ŀ	10	lla	92	360	6.5	36	0
	11	lla	89	358	16	43	Ó
	12	II:	65	380	18	32	Ó
比較例	4	TPE3885単体	88	351	0.9	18	Ō

【0075】実施例13~18及び比較例4

参考例で得たグラフト共重合体IIC、IIE、I

IF、IIG、IIH、III、II」を30重量%、

「クラミロンU8165」を70重量%ドライブレンドす*

10*る以外は、上記実施例と同様の試験を行った。結果を表 3に示す。

[0076]

【表3】

		添加樹脂	引張強さ kgf/cm 2	伸び %	MFR 190℃ 2. 16kgf	スパイラルフロー 170℃800kgf	外観
実施例	13	llo	263	950	13	43	0
	14	lle	255	933	19	55	Ŏ
	15	lle	248	935	18	52	Ŏ
	16	ila	334	970	10	47	ŏ
	17	lle	320	884	18	49	Ŏ
	18	16	294	790	12	46	Ŏ
比較例	5	クラミロンU8165単体	300	890	0.7	12	Ŏ

【0077】実施例19~22及び比較例6

参考例で得たグラフト共重合体 I I E と「TPE3885」の プレンド量を変化させる以外は、上記実施例と同様の試※ ※験を行った。結果を表4に示す。

[0078]

【表4】

		TPO %	II∉ %	PW-380 %	引張強さ kgf/cm2	伸び %	MFR 190°C5kgf	スパイラルフロー 170℃800kgf	外観
実施例	19	95	5		87	358	2.6	25	Ο.
	20	90	10		78	371	3.8		ŏ
	8	70	30		63	366	16	48	ŏ
	21	50	50		60	318	36	70	ŏ
	22	0	100		55	181	111	120	Õ
比較例	6	100	0		88	351	0.9		Ö
	7	70		30	20	84	86		õ

【0079】比較例7

プロセスオイルを30重量%と「セプトン2063」7 0重量%をドライブレンドする以外は、上記実施例と同 様の試験を行った。結果を表5に示す。

【0080】実施例23

参考例で得たグラフト共重合体 I I 点を 1 0 重量%、ポ リフェニレンエーテル (IA) 「ノリル534J-80 1」 (商品名、日本 -イープラスチック (株) 製) (PPEとして表中に表示)を90重量%ドライブレン ドした後、シリンダー温度200から250℃に設定さ れたスクリュー径30㎜の同軸方向二軸押出機に供給 し、押出後造粒した。造粒した樹脂は60℃で24時間 乾燥させ、以下の試験を行った。結果を表5に示す。

(1) 曲げ試験: JIS K6758

曲げ試験片 10mm×130mm×4mm

(2) スパイラルフロー:表6に示す成形温度で、射出 成形機(田端機械工業(株)製、TS-35-FV25 型)に半円状のΦ4.8㎜スパイラル溝を有する金型を 50 1」(商品名、日本 -イ-プラスチック(株)製)

装着し、射出速度95%、射出圧力800kgf/cm²、金 型温度40℃の条件で、射出成形を行い、成形されたス パイラル長さを測定し、流動性の指標とした。

(3) 成形品の外観

成形品の外観については目視により層状剥離の有無を判 定し、次のようにランク付けした。

層状剥離の状態

〇:層状剥離全くなし

40 △:僅かに層状剥離あり

×:層状剥離あり

【0081】実施例24

実施例23のPPEをポリプロピレン「日石ポリプロ」 150G」(商品名、日本石油化学(株) 製)にする以 外は、実施例23と同様の試験を行った。結果を表5に 示す。

【0082】実施例25

参考例で得たグラフト共重合体 I I cを10重量%、ポ リフェニレンエーテル (IA) 「ノリル534J-80

(PPEとして表中に表示)を90重量%ドライブレンドする以外は、実施例23と同様の試験を行った。結果を表5に示す。

【0083】 実施例26

参考例で得たグラフト共重合体 I I E を 1 0 重量%、 A B S 系 樹脂 (I C) 「スタイラック A B S 2 8 3」

(商品名、旭化成工業(株)製) (ABSとして表中に*

*表示)を90重量%ドライブレンドする以外は、実施例23と同様の試験を行った。結果を表6に示す。

【0084】比較例8~11

実施例23から26のエンプラを実施例23と同様に試験した。結果を表5に示す。

[0085]

【表5】

	エンフ	15 19	ラフトポリマー	曲げ強さ	スパイラルフロー	スパイラルフロー	外観
	%	_		kg/cm2	条件	cm	
実施例	23 PPE 9	90 IIA	10%	995	260°C800kgf	100	0
1	24 PP 90		10%	348	230℃800kgf	230	ŏ
	25 PA6			794		340	ŏ
	26 ABS	90 II∈	10%	590	220°C800kgf	130	ŏ
比較例	8 PPE	- 1-		1000	260°C800kgf	80	Ö
1.	9 PP	1-		350	230°C800kgf	200	Ŏ
ŀ	10 PA6	l-		800	250℃800kgf	300	ŏ
	11 ABS	-		600	220°C800kgf	110	Õ

【0086】これらの結果より、特定のグラフト共重合体が熱可塑性樹脂、特に熱可塑性エラストマーの流動性の改良に大きなに効果があり、その樹脂組成物は比較例のものと比べ機械的物性を維持したまま流動性が向上した樹脂組成物であるこが解る。

[0087]

【発明の効果】本発明のグラフト共重合体は、熱可塑性※

※樹脂、特に熱可塑性エラストマーの流動性改良に大きな効果があり、このグラフト共重合体を含有した熱可塑性樹脂組成物は、機械的物性を維持したまま流動性のみを改良し、かつ成形品表面の外観も優れたものとなる。そ 20 れゆえ、自動車部品、電気・電子部品、工業部品などに広く使用されうる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BN031 BN111 BN171 EK000 FD010 FD200 FD201 GM00 GN01

> 4J026 AA11 AA12 AA13 AA17 AA24 AA25 AA26 AA45 AA49 AA68 AA69 AB02 AB07 AB28 AB44 AC16 BA05 BA06 BA19 BA20

> > BA26 BA27 BA31 BA32 BA35

BA36 BA38 DB15 GA01 GA09